

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :

2 821 094

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

01 02185

(51) Int Cl<sup>7</sup> : D 21 H 17/69, D 21 H 17/70, C 01 F 11/18

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16.02.01.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 23.08.02 Bulletin 02/34.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : ARJO WIGGINS SA Société par  
actions simplifiée — FR.

(72) Inventeur(s) : RICHARD CHRISTIAN.

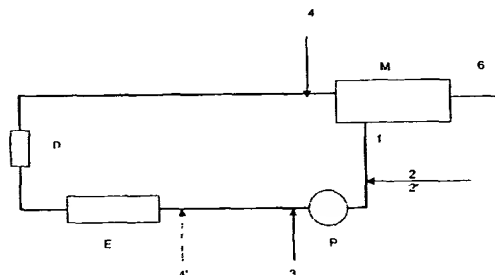
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : ARJO WIGGINS SA.

(54) FEUILLE PAPETIERE COMPORTANT DE LA VATERITE ET SON PROCEDE D'OBTENTION.

(57) La présente invention concerne une feuille papetière  
comportant des fibres papetières et du carbonate de cal-  
cium qui se caractérise en ce que le carbonate de calcium  
est majoritairement sous sa forme de cristaux de vaterite  
liés directement aux fibres papetières.

L'invention concerne aussi le procédé de fabrication de  
ladite feuille.



FR 2 821 094 - A1



La présente invention concerne une feuille papetière comportant du carbonate de calcium sous forme de vatérite ainsi que le procédé de fabrication de ladite feuille.

On sait que les papiers comportent des charges minérales d'une part pour  
5 abaisser leurs coûts, les charges étant moins chères que les fibres cellulosiques et  
d'autre part pour apporter ou améliorer certaines caractéristiques physiques et  
mécaniques. On utilise notamment comme charges, le kaolin, le talc, l'oxyde de  
titane, l'hydroxyde d'aluminium, le blanc satin, le carbonate de calcium sous forme  
broyée ou précipitée. Classiquement ces charges sont préparées ex-situ à la  
10 fabrication du papier et ensuite elles sont incorporées aux fibres papetières et  
retenues sur ces fibres grâce à l'ajout d'agents de rétention.

Le développement de la fabrication du papier en milieu alcalin pour assurer la  
permanence du papier a favorisé l'emploi du carbonate de calcium.

Le carbonate de calcium présente plusieurs formes cristallographiques. La  
15 forme la plus stable et usuelle est la calcite, une autre forme un peu moins courante  
est l'aragonite, la forme la moins stable est la vatérite. Les cristaux de calcite et  
d'aragonite sont de forme rhomboédrique alors que les cristaux de vatérite sont de  
forme sphérique.

Actuellement on ne propose pas de feuille papetière obtenue classiquement  
20 par voie papetière utilisant des agents de rétention qui comporte du carbonate de  
calcium sous sa forme vatérite en quantités significatives, notamment car cette forme  
cristalline est instable et très rare naturellement.

On a proposé des procédés papetiers qui permettent de précipiter in situ du  
carbonate de calcium sur des fibres papetières et donc de ne pas utiliser d'agent de  
25 rétention.

De tels procédés ont notamment été décrits dans les brevets mentionnés ci-après.

Dans la demande de brevet WO9942657, on a décrit un nouveau procédé de  
synthèse de carbonate de calcium en présence de fibres de cellulose de manière à  
obtenir in fine un précipité de carbonate de calcium in situ sur les fibres. Ce procédé  
30 se caractérise en ce qu'il comporte :

- une étape de réalisation d'une première composition aqueuse contenant du bicarbonate de calcium (appelé aussi hydrogénocarbonate de calcium), pouvant être obtenu par traitement de carbonate de calcium par du dioxyde de carbone,
- une étape de réalisation d'une seconde composition contenant de l'hydroxyde de calcium et,
- une étape finale par laquelle on mélange les première et deuxième compositions avec des fibres cellulosiques de manière à engendrer la précipitation du carbonate de calcium au contact d'au moins certaines fibres.

Grâce à la mise en présence de ces trois ingrédients, on réalise la fixation des cristaux de carbonate de calcium sur les fibres et on obtient un niveau de rétention élevé comparativement à l'ajout de carbonate de calcium dans une composition papetière qui nécessite des agents de rétention. Ce procédé se fait en milieu dilué caractéristique du process papetier. Bien que dans cette demande on mentionne la possibilité de jouer sur la morphologie des cristaux de carbonate de calcium, on n'a pas indiqué de façon précise comment obtenir une forme cristallographique donnée et en particulier la vatérite et la fixer aux fibres du papier.

Dans le brevet US 5679220 on a décrit aussi une méthode pour fixer du carbonate de calcium précipité sur des fibres papetières dans un procédé papetier en utilisant des fibres de cellulose, de l'hydroxyde de calcium et du dioxyde de carbone soumis à un fort cisaillement comme gaz précipitant. On envisage de faire varier le rapport molaire du dioxyde de carbone à l'hydroxyde de calcium pour obtenir des cristaux de carbonate de calcium de morphologie différentes. Néanmoins dans ce brevet on n'a pas mis en évidence clairement comment obtenir la forme cristallographique vatérite du carbonate de calcium ni comment obtenir en final une feuille de papier comportant de la vatérite.

Le but de la présente invention est de fournir une feuille papetière comportant de la vatérite en quantités significatives.

La Demanderesse a mis en évidence que l'on peut agir sur les formes cristallographiques du carbonate de calcium en utilisant le procédé de précipitation in situ du carbonate de calcium en jouant sur l'ordre et les durées des mises en contact des diverses compositions entrant en jeu pour précipiter et fixer in situ le carbonate

de calcium sur les fibres lors de la fabrication d'une feuille de papier. Elle a mis en évidence que le carbonate de calcium précipité selon les procédés in situ cristallisait d'abord sous forme vaterite qui est instable avant de se transformer en sa forme calcite plus stable, mais que ce passage de la vaterite à la calcite pouvait être contrôlé  
5 lors de la formation de la feuille de papier. Il n'est pas utile par ailleurs d'ajouter un agent de rétention.

L'invention fournit donc une feuille de papier comportant des fibres papetières et du carbonate de calcium qui se caractérise en ce que le carbonate de calcium est majoritairement sous forme de cristaux de vaterite liés aux fibres papetières.

10 Plus particulièrement la feuille se caractérise en ce qu'elle comporte au moins 10% en poids de cristaux de vaterite, et plus particulièrement encore au moins 20%.

En particulier la taille moyenne des cristaux de vaterite est comprise entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$ .

La Demanderesse a constaté que la vaterite donnait un toucher plus doux que la  
15 forme calcite aux papiers et est en particulier intéressante pour les papiers domestiques et sanitaires, papiers appelés "tissues", tels que les mouchoirs, nappes, serviettes de table, serviettes imprégnées par exemple d'une lotion parfumée, désinfectante, le papier hygiénique, le papier essuie-tout, essuyage industriel.

L'invention concerne aussi le procédé de fabrication de ladite feuille.

20 L'invention fournit donc aussi un procédé de fabrication d'une feuille de papier comportant des fibres papetières et du carbonate de calcium majoritairement sous forme de cristaux de vaterite liés directement aux fibres papetières, qui comporte les étapes suivantes :

- on mélange :

- 25
- une suspension en milieu aqueux de fibres papetières,
  - une composition aqueuse comportant des hydrogénocarbonates de calcium et/ou du dioxyde de carbone hydraté et/ou dissous,
  - une composition aqueuse comportant de l'hydroxyde de calcium,

ces produits étant mis en contact les uns avec les autres de façon immédiate ou  
30 échelonné, la composition d'hydroxyde de sodium en quantité nécessaire pour précipiter le carbonate de calcium étant ajoutée en dernier de manière à précipiter les

cristaux de vatérite sur les fibres,

- puis immédiatement après on envoie ce mélange contenant les cristaux de vatérite sur la toile de la machine à papier pour égouttage et formation de la feuille papetière,

5 - on traite si nécessaire et sèche la feuille papetière obtenue.

Selon un cas particulier de l'invention, le procédé de fabrication comporte les étapes suivantes :

- on mélange d'abord en milieu aqueux des fibres papetières et une composition aqueuse comportant des hydrogénocarbonates de calcium et/ou du dioxyde de carbone

10 hydraté et/ou dissous,

- on ajoute ensuite à ce mélange, une composition aqueuse comportant de l'hydroxyde de calcium pour précipiter les cristaux de vatérite sur les fibres,

- puis immédiatement après on envoie cette composition contenant les cristaux de vatérite sur la toile de la machine à papier pour former la feuille de papier ,

15 - on traite si nécessaire et sèche la feuille de papier obtenue .

De préférence, le procédé de fabrication de la feuille se caractérise en ce que la composition comportant les hydrogénocarbonates de calcium résulte d'un mélange en milieu aqueux d'une part de carbonate de calcium recyclé et d'autre part de dioxyde de carbone gazeux.

20 De préférence le carbonate de calcium recyclé provient de produits papetiers recyclés, notamment de fibres papetières recyclées et/ou des eaux blanches recyclées.

Les eaux blanches recyclées proviennent des eaux d'égouttage de la suspension fibreuse sur la toile de la machine à papier. Elles comportent des éléments fins notamment des charges comme le carbonate de calcium et éventuellement d'autres  
25 composés alcalins ou alcalino-terreux et des fibres cellulosiques (dites "fines") non retenues sur la toile, ces fibres comportant elles-mêmes des charges. Comme autres sources de produits papetiers recyclés possibles, il y a les fibres papetières recyclées provenant de vieux papiers notamment désencrés puis éventuellement blanchis, de papiers cassés recyclés, ces produits comportant aussi des charges comme le carbonate  
30 de calcium et éventuellement d'autres composés alcalins ou alcalino-terreux. Une autre source pourrait être des boues de désencrage ou d'autres boues papetières.

Selon un cas particulier de l'invention, le dioxyde de carbone est ajouté à différents endroits du circuit de la machine à papier mais toujours avant le point d'ajout de l'hydroxyde de calcium nécessaire pour précipiter les cristaux de vatérite, afin d'assurer la dissolution dudit gaz carbonique et donc ensuite de favoriser la vitesse de la réaction avec l'hydroxyde de calcium pour former le précipité des cristaux de vatérite sur les fibres.

De préférence, la majeure partie du dioxyde de carbone gazeux est ajoutée dans le circuit de recyclage des eaux blanches de la machine à papier, c'est-à-dire ajoutée en début de circuit. A ce stade du circuit, le gaz carbonique (dioxyde de carbone) participe à la solubilisation du carbonate de calcium recyclé, sous forme d'hydrogénocarbonates de calcium. Les carbonates sont ensuite recristallisés au contact des fibres lors de la réaction des hydrogénocarbonates avec l'hydroxyde de calcium.

Selon un cas particulier de l'invention, le procédé se caractérise en ce que cet ajout dudit dioxyde de carbone gazeux se fait entre le point de réception des eaux blanches sous toile de la machine à papier et le point d'entrée dans les épurateurs. Ceci permet de favoriser la dissolution totale du gaz avant réaction avec l'hydroxyde de calcium. En effet il est préférable que le dioxyde de carbone soit ajouté dans le circuit court (appelé aussi circuit primaire) de recyclage des eaux blanches afin qu'il soit entièrement dissous, sous forme libre, hydratée ou sous forme d'hydrogénocarbonates de calcium ou d'autres sels alcalins ou alcalino-terreux selon la présence de tels ions.

Selon un cas particulier de l'invention, le procédé se caractérise en ce que le dioxyde de carbone est introduit sous forme de gaz carbonique dilué, en particulier de fumées de chaudière ou de four à chaux contenant 8 à 25 % de  $\text{CO}_2$ .

Dans le procédé selon l'invention, le rapport molaire du dioxyde de carbone à l'hydroxyde de calcium est égal à environ 1, donc stoechiométrique.

De préférence aussi, le procédé selon l'invention se caractérise en ce que le taux de dilution des fibres papetières dans le mélange réactionnel final est compris entre 0,1 et 5 % en poids, de préférence entre 0,2 et 1,5 %.

De préférence, le procédé selon l'invention se caractérise en ce que la composition comportant l'hydroxyde de calcium est une suspension aqueuse de particules solides dudit hydroxyde de calcium, appelée lait de chaux.

Plus particulièrement le procédé selon l'invention se caractérise en ce que l'hydroxyde de calcium est sous forme d'une suspension aqueuse de particules solides ayant une granulométrie inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence comprise entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$ , en particulier de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

5 Les figures 1 à 4 décrivent schématiquement des cas particuliers de ce procédé, les proportions relatives n'étant pas respectées par rapport à l'échelle réelle.

Sur la figure 1 est décrit un procédé selon lequel on introduit en milieu aqueux des fibres papetières vierges (2) et/ou des fibres papetières recyclées (2') et une composition d'hydrogénocarbonates de calcium (5), ensuite on ajoute une suspension  
10 d'hydroxyde de calcium (4) juste avant de former la feuille papetière afin de précipiter les cristaux de vatérite sur les fibres puis on forme et égoutte la feuille (6) immédiatement sur la machine à papier (M).

Sur la figure 2 est représenté un procédé selon lequel on introduit en milieu aqueux des fibres papetières vierges (2) et des fibres papetières recyclées (2') et du  
15 gaz carbonique (3) à la fois au niveau du point d'introduction des fibres et avant le point d'ajout d'une suspension aqueuse d'hydroxyde de calcium (4), ce dernier étant ajouté juste avant de former la feuille papetière (6) sur la machine à papier (M).

Sur la figure 3, est décrit un procédé selon lequel on introduit en milieu aqueux des fibres papetières vierges (2) et des fibres papetières recyclées (2') et du gaz  
20 carbonique (3) introduit à la fois dans le circuit de recyclage des eaux blanches (1) et au niveau du point d'introduction des fibres et avant le point d'ajout d'une suspension aqueuse d'hydroxyde de calcium (4), ce dernier étant ajouté juste avant de former la feuille papetière (6) sur la machine à papier (M).

Sur la figure 4 est représenté le schéma simplifié d'un exemple détaillé, non  
25 limitatif, décrivant la fabrication d'un papier (6) chargé à 26 % de carbonate de calcium principalement sous forme vatérite selon le mode suivant :

Soit une installation industrielle fabriquant 5,4 tonnes par heure de papier et caractérisée par les conditions suivantes de marche des circuits principaux :

- débit moyen de la suspension alimentant la caisse de tête = 1 100  $\text{m}^3$  par heure
- 30 - débit moyen du circuit court des eaux recyclées = 1 000  $\text{m}^3$  par heure
- débit du circuit d'alimentation des fibres vierges et papiers recyclés = 100  $\text{m}^3$

Pour régler la taille des billes de vatérite, on fera varier la granulométrie du lait de chaux et/ou la force d'agitation du mélange en ligne de la suspension fibreuse acide et du lait de chaux. La taille des cristaux accrochés aux fibres est d'autant plus petite que le lait de chaux est plus fin et que la dispersion du lait est plus rapide. Un lait dont les  
5 particules ont un diamètre moyen de 1  $\mu\text{m}$  permet de cristalliser des cristaux de carbonate d'une taille inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ .

Les temps de réaction et de cristallisation sont extrêmement courts, de l'ordre de quelques secondes. Par exemple, pour obtenir la vatérite, l'injection du lait de chaux (4) a lieu moins de 10 secondes avant que la suspension neutralisée n'atteigne la zone  
10 d'égouttage de la machine à papier.

Après séchage, on récupère en sortie de la machine (M) un papier chargé à 26 % de cristaux de carbonate de calcium essentiellement sous forme vatérite.



## REVENDICATIONS

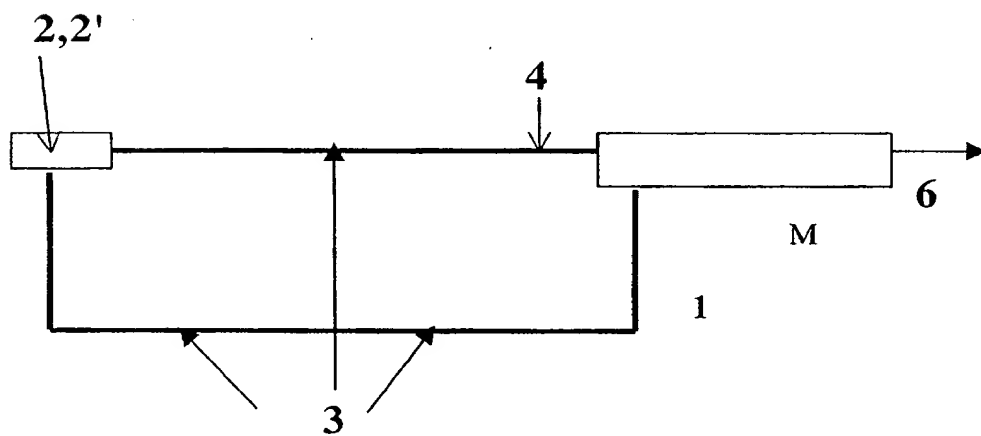
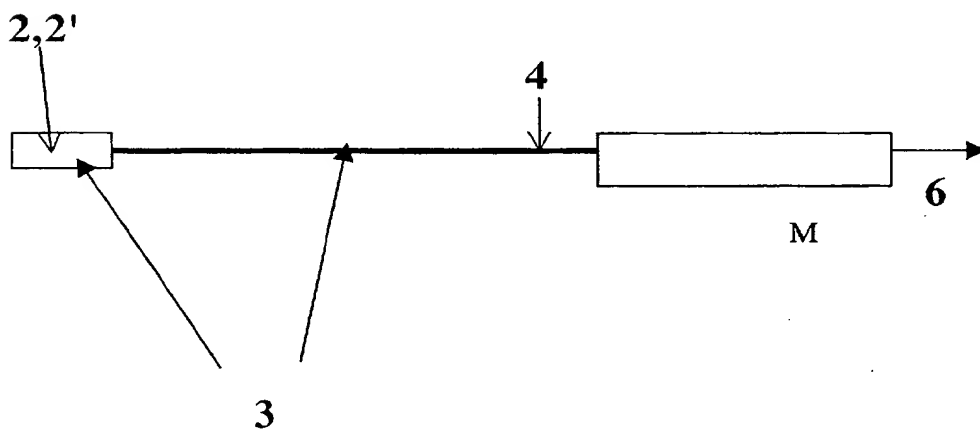
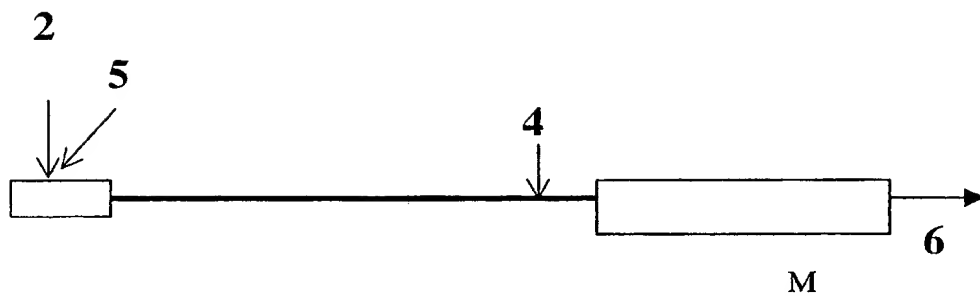
1. Feuille de papier comportant des fibres papetières et du carbonate de calcium  
5 caractérisée en ce que le carbonate de calcium est majoritairement sous sa forme de cristaux de vatérite liés directement aux fibres papetières.
2. Feuille selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins 10% en poids de cristaux de vatérite, plus particulièrement au moins 20 %.
- 10 3. Feuille selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la taille moyenne des cristaux de vatérite est comprise entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$ .
4. Procédé de fabrication d'une feuille de papier comportant des fibres papetières et  
15 du carbonate de calcium majoritairement sous forme de cristaux de vatérite liés directement aux fibres papetières, comportant les étapes suivantes :
  - on mélange :
    - une suspension en milieu aqueux de fibres papetières,
    - une composition aqueuse comportant des hydrogénocarbonates de  
20 calcium et/ou du dioxyde de carbone hydraté et/ou dissous,
    - une composition aqueuse comportant de l'hydroxyde de calcium,ces produits étant mis en contact les uns avec les autres de façon immédiate ou échelonnée, la composition d'hydroxyde de sodium en quantité nécessaire pour précipiter le carbonate de calcium étant ajoutée en dernier de manière à précipiter les  
25 cristaux de vatérite sur les fibres,
  - puis immédiatement après on envoie ce mélange contenant les cristaux de vatérite sur la toile de la machine à papier pour égouttage et formation de la feuille papetière,
  - on traite si nécessaire et sèche la feuille papetière obtenue.
- 30 5. Procédé de fabrication d'une feuille de papier selon la revendication

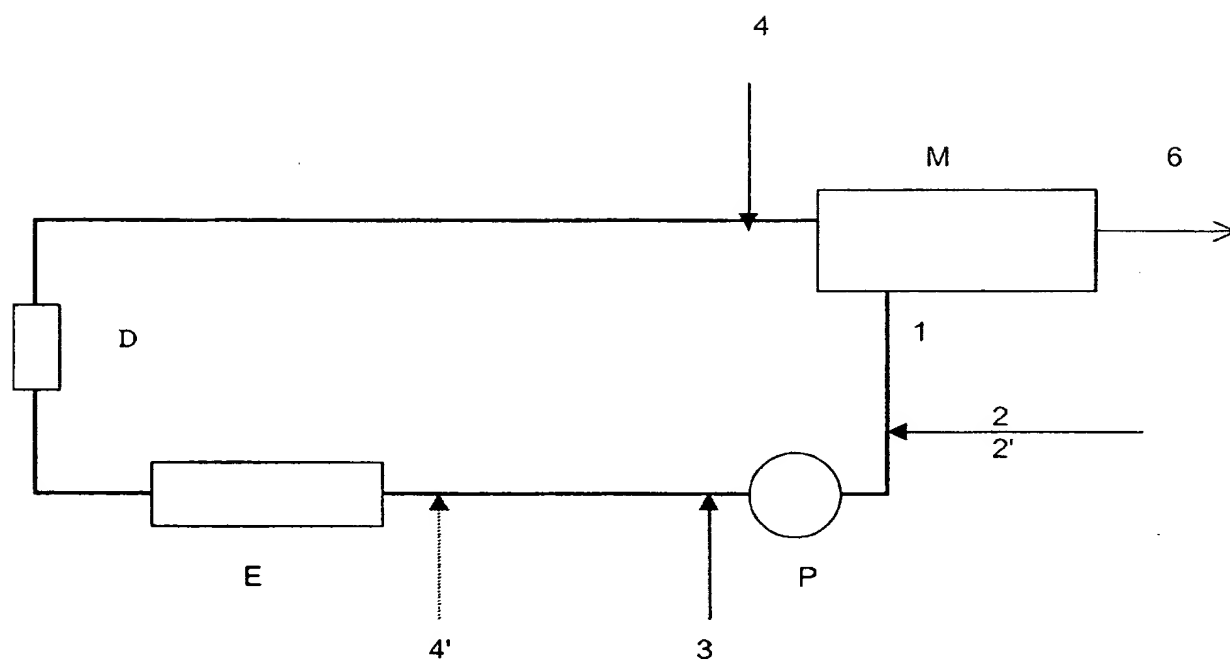
immédiatement précédente caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on mélange d'abord en milieu aqueux des fibres papetières et une composition aqueuse comportant des hydrogénocarbonates de calcium et/ou du dioxyde de carbone hydraté et/ou dissous,
- 5        - on ajoute ensuite à ce mélange, une composition aqueuse comportant de l'hydroxyde de calcium en quantité nécessaire pour précipiter les cristaux de vatérite sur les fibres,
- puis immédiatement après on envoie cette composition contenant les cristaux de vatérite sur la toile de la machine à papier pour égouttage et formation de la feuille
- 10    de papier,
- on traite et sèche la feuille de papier obtenue.
- 6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que la composition comportant les hydrogénocarbonates de calcium résulte d'un mélange en milieu
- 15    aqueux d'une part de carbonate de calcium recyclé et d'autre part de dioxyde de carbone gazeux.
- 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le carbonate de calcium recyclé provient de produits papetiers recyclés comme des fibres papetières
- 20    recyclées, et/ou des eaux blanches recyclées.
- 8. Procédé selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est ajouté à différents endroits du circuit de la machine à papier.
- 25    9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que la majeure partie du dioxyde de carbone est ajoutée dans le circuit de recyclage des eaux blanches de la machine à papier.
- 30    10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'ajout du dioxyde de carbone se fait entre le point de réception des eaux blanches sous toile de la machine à papier et le point d'entrée dans les épurateurs.

11. Procédé selon l'une des revendications 4 à 10, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est introduit sous forme de gaz carbonique dilué, en particulier de fumées de chaudière ou de four à chaux contenant 8 à 25 % de  $\text{CO}_2$ .
- 5
12. Procédé selon l'une des revendications 4 à 11, caractérisé en ce que le taux de dilution des fibres papetières dans le mélange réactionnel final est compris entre 0,1 et 5 % en poids, de préférence entre 0,2 et 1,5 %.
- 10 13. Procédé selon l'une des revendications 4 à 12, caractérisé en ce que la composition comportant l'hydroxyde de calcium est sous forme d'une suspension aqueuse de particules solides dudit hydroxyde de calcium, appelée lait de chaux.
- 15 14. Procédé selon la revendication immédiatement précédente, caractérisé en ce que l'hydroxyde de calcium est sous forme d'une suspension aqueuse de particules solides ayant une granulométrie moyenne inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence comprise entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$ , en particulier de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

1/2



FIG. 4



2821094

# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 599507  
FR 0102185

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	WO 99 42657 A (RICHARD CHRISTIAN ;AIR LIQUIDE (FR)) 26 août 1999 (1999-08-26) ---		D21H17/69 D21H17/70 C01F11/18
A,D	US 5 679 220 A (MATTHEW M C ET AL) 21 octobre 1997 (1997-10-21) ---		
A	US 5 262 006 A (ANDERSSON KJELL R ET AL) 16 novembre 1993 (1993-11-16) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			D21H
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 octobre 2001		Songy, O	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (PWC14)

2821094

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0102185 FA 599507**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09-10-2001  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9942657 A	26-08-1999	FR 2775301 A1	27-08-1999
		FR 2775197 A1	27-08-1999
		AU 2430799 A	06-09-1999
		BR 9908118 A	24-10-2000
		CN 1291248 T	11-04-2001
		EP 1114219 A1	11-07-2001
		WO 9942657 A1	26-08-1999
US 5679220 A	21-10-1997	AUCUN	
US 5262006 A	16-11-1993	SE 461860 B	02-04-1990
		AT 135769 T	15-04-1996
		AU 637082 B2	20-05-1993
		AU 5084490 A	05-09-1990
		CA 2046285 A1	14-08-1990
		DE 69026078 D1	25-04-1996
		DE 69026078 T2	05-09-1996
		EP 0457822 A1	27-11-1991
		ES 2084690 T3	16-05-1996
		FI 96336 B	29-02-1996
		JP 2840982 B2	24-12-1998
		NO 173561 C	29-12-1993
		WO 9009483 A1	23-08-1990

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100